

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
16. Oktober 2003 (16.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/084501 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A61K 7/50 (72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RUPPERT, Stephan  
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03767 [DE/DE]; Lindenallee 63, 20259 Hamburg (DE).  
(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.  
(22) Internationales Anmeldedatum: 11. April 2003 (11.04.2003) (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).  
(25) Einreichungssprache: Deutsch  
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch  
Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen  
(30) Angaben zur Priorität: 102 16 502.5 11. April 2002 (11.04.2002) DE  
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.  
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BEIERSDORF AG [DE/DE]; Unnastr. 48, 20253 Hamburg (DE).

(54) Title: POST-FOAMING COSMETIC GEL

(54) Bezeichnung: NACHSCHÄUMENDES KOSMETISCHES GEL

(57) Abstract: The invention relates to an aqueous post-foaming cosmetic gel which is to be discharged from an aerosol container, said gel containing, in a standard aqueous base preparation: a) at least one anion surfactant selected from the group of acylamino acids and the salts thereof, phosphoric acid esters and the salts thereof, ethoxylated and non-ethoxylated sulfonic acids and the salts thereof, and ethoxylated and non-ethoxylated fatty acids having 12-22 C-atoms, in the form of the alkaline soaps thereof; b) at least one pre-gelatinised, cross-linked starch derivative; c) between 1 and 90 vol. %, in relation to the total volume of the preparation, of a gas (primary foaming agent) selected from the group comprising air, oxygen, nitrogen, helium, argon, nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) and carbon dioxide (CO<sub>2</sub>); and d) a secondary foaming agent selected from the group of aliphatic hydrocarbons, such as n-pentane, isopentane and isobutane. The preparation is placed in a container which is pressurised by means of the primary foaming agent in such a way that it is released when said container is opened.

(57) Zusammenfassung: Nachschäumendes kosmetisches Gel auf wässriger zur Abgabe aus einem Aerosolbehälter, enthaltend in einer üblichen wässrigen Grundzubereitung: a) ein oder mehrere Aniontenside gewählt aus der Gruppe der Acylaminosäuren und deren Salze, der Phosphorsäureester und Salze, der ethoxylierten und nichtethoxylierten Sulfonsäuren und Salze, und der der ethoxylierten und nichtethoxylierten Fettsäuren mit 12-22 C-Atomen in Form ihrer Alkaliseifen; b) ein oder mehrere vorgelatinisierte, quervernetzte Stärkederivate; c) 1 bis 90 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen der Zubereitung, eines Gases (= Primärtreibmittel), gewählt aus der Gruppe Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Argon, Lachgas (N<sub>2</sub>O) und Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>); d) ein Sekundärtreibmittel, gewählt aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel n-Pentan, Isopentan und Isobutan, bestehen, wobei die Zubereitung in einem Behältnis vorliegt, welches durch das Primärtreibmittel unter Druck gesetzt wird, so dass die Zubereitung beim Öffnen dieses Behältnisses in Freiheit gesetzt wird.

WO 03/084501 A1

WO 03/084501

PCT/EP03/03767

Beiersdorf Aktiengesellschaft  
Hamburg

### Beschreibung

#### Nachschäumendes kosmetisches Gel

Die Erfindung betrifft ein nachschäumendes kosmetisches Reinigungsgel, insbesondere Duschgele oder Handseifengele aber auch Badekonzentrate zur Abgabe aus einem Aerosolbehälter.

Bekannt sind kosmetische und dermatologische Reinigungsformulierungen die in Druckgasbehältern abgepackt sind und deren Reinigungsformulierung nach der Applikation selbständig aufschäumen. Diese Formulierungen bestehen aus einer niederviskosen, tensidhaltigen Reinigungslösung, die durch Druckbeaufschlagung mit leicht flüchtigen Gasen in ein Reinigungsgel überführt wird (DE-OS 38 39 349).

Bisher war es aufgrund der schlechten Löslichkeiten nur sehr unbefriedigend möglich Stärke oder Stärkederivate in diese Formulierungen einzuarbeiten. Gelang dies durch Lösungsvermittler Einsatz und lange Einarbeitungszeiten kam es in den Steigrohren der Applikationsbehälter und im Ventilbereich häufig zu Verstopfungen (Reagglumeration/ Ausfallen) und damit zum Totalausfall der Produkte.

Derartige nachschäumende kosmetische Gele werden bei Anwendung zunächst mit Hilfe eines Ausbringmittels gelförmig aus dem Aerosolbehälter auf die Haut aufgebracht und entwickeln erst dort nach kurzer Verzögerung unter dem Einfluss des enthaltenen Nachschäummittels den eigentlichen Schaum. Der Vorteil dieser Zusammensetzungen gegenüber den bekannten fertigen kosmetischen Schäumen, die bereits geschäumt aus dem Aerosolbehälter auf die Haut aufgebracht werden, liegt in einer besseren Benetzung der Haut.

Nachschäumende kosmetische Gele sind im Prinzip bekannt. Die US-PS 3,541, nennt als essentielle Bestandteile einer solchen Zusammensetzung Wasser, Seife (d.h. wasserlös-

BESTÄTIGUNGSKOPIE

WO 03/084501

PCT/EP03/03767

2

liche Salzhöherer Fettsäuren), Gelstrukturbildner und Nachschäummittel. Zweckmäßig, jedoch nicht unbedingt erforderlich ist darüber hinaus der Zusatz von kosmetischen Wirk- und Hilfsstoffen. Es ist auch vorgeschlagen worden (US-PS 4,405,489), auf einen Gelstrukturbildner zu verzichten, jedoch ist in diesem Falle ein spezieller und aufwendiger Prozeß für die Herstellung und Abfüllung derartiger Gel-Zusammensetzungen erforderlich.

Im einzelnen enthält die nachschäumende Gel-Zusammensetzung nach der obenerwähnten US-PS 3,541,581 40-90 Gew.-% Wasser, 4-25 Gew.-% wasserlösliche Seife, 0,5-12 Gew.-% Nachschäummittel und 0,01-5 Gew.-% Gelbildner. Als Gelbildner finden dabei wasserlösliche Derivate von Cellulose, Sucrose und Glucose Verwendung, insbesondere Copolymere von Acrylsäure und Polyallylsucrose oder die Reaktionsprodukte von Cellulose oder Glucose mit Säuren oder Alkylenoxiden.

Um die Fließeigenschaften bei der Abgabe aus dem Aerosolbehälter zu verbessern, schlägt die DE-OS 24 13 122 vor, einen Wasseranteil im oberen Bereich (75-90 Gew.-%) und einen Seifenanteil im unteren Bereich (5-15 Gew.-%, vorzugsweise 5-9 Gew.-%) der vorgenannten Zusammensetzung zu wählen.

Die beschriebenen nachschäumenden kosmetischen Gel-Zusammensetzungen weisen jedoch insbesondere bei der Herstellung entscheidende Nachteile auf: Als Nachschäummittel werden aliphatische Kohlenwasserstoffe verwendet, vorzugsweise n-Butan, Pentan und Hexan. Diese Verbindungen sind brennbar und bilden mit Luft explosionsfähige Gemische. Daher ist bei der Fertigung ein erhöhter Aufwand für Explosionsschutz und ähnliche Sicherheitsmaßnahmen erforderlich.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, eine den Anforderungen der Praxis entsprechende nachschäumende kosmetische Gel-Zusammensetzung, zu schaffen, die als Nachschäummittel eine im Luftgemisch nicht explosionsfähige Verbindung enthält und damit eine problemlosere und zugleich auch kostengünstigere Herstellung ermöglicht.

Aufgabe der Erfindung war es weiterhin, auf der Basis der erfindungsgemäßen nachschäumenden kosmetischen Gel-Zusammensetzung weitere nachschäumende kosmetische Produkte zur Verfügung zu stellen, beispielsweise ein nachschäumendes Gel zur Hautpflege oder zur Hautreinigung.

WO 03/084501

PCT/EP03/03767

3

Diese Aufgabe wurde überraschenderweise durch den Einsatz eines speziellen neuen Gelstrukturbildner-Gemisches sowie daran angepasste veränderte Einsatzmengen der übrigen Komponenten gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein nachschäumendes kosmetisches Gel auf wässriger zur Abgabe aus einem Aerosolbehälter, enthaltend in einer üblichen wäßrigen Grundzubereitung

- a) ein oder mehrere Aniontenside gewählt aus der Gruppe der Acylaminosäuren und deren Salze, der Phosphorsäureester und Salze, der ethoxylierten und nichtethoxylierten Sulfonsäuren und Salze, und der der ethoxylierten und nichtethoxylierten Fettsäuren mit 12-22 C-Atomen in Form ihrer Alkaliseifen
- b) ein oder mehrere vorgelatinisierte, quervernetzte Stärkederivate.
- c) 5 bis 300 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen der Zubereitung, eines Gases (= Primärtreibmittel), gewählt aus der Gruppe Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Argon, Lachgas ( $N_2O$ ) und Kohlendioxid ( $CO_2$ )
- d) ein Sekundärtreibmittel, gewählt aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel n-Pentan, Isopentan und Isobutan, bestehen, wobei die Zubereitung in einem Behältnis vorliegt, welches durch das Primärtreibmittel unter Druck gesetzt wird, so daß die Zubereitung beim Öffnen dieses Behältnisses in Freiheit gesetzt wird.

Unter „selbtschäumend“ bzw. „schaumförmig“ ist im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verstehen, daß die Gasbläschen (beliebig) verteilt in einer (oder mehreren) flüssigen Phase(n) vorliegen, wobei die Zubereitungen makroskopisch nicht notwendigerweise das Aussehen eines Schaumes haben müssen. Erfindungsgemäße selbstschäumende und/oder schaumförmige kosmetische oder dermatologische Zubereitungen können z. B. makroskopisch sichtbar dispergierte Systeme aus in Flüssigkeiten dispergierten Gasen darstellen.

Der Schaumcharakter kann aber beispielsweise auch erst unter einem (Licht-) Mikroskop sichtbar werden. Darüber hinaus sind erfindungsgemäße nachschäumende Zubereitungen – insbesondere dann, wenn die Gasbläschen zu klein sind, um unter einem Lichtmikroskop erkannt zu werden – auch an der starken Volumenzunahme des Systems erkennbar.

WO 03/084501

PCT/EP03/03767

4

Überraschenderweise wird durch den sehr feinen Schaum eine sehr gleichmäßige und dünne Verteilung des Produktes auf der Haut erreicht. Dies führt zu einem für ein wäßriges Reinigungsprodukt ungewöhnlichen außerordentlich angenehmen glatten und samtigen Hautgefühl während und nach der Anwendung des Produktes. Die erfindungsgemäßen Zubereitungen stellen somit in jeglicher Hinsicht überaus befriedigende Präparate dar.

Es ist vorteilhaft, den Wassergehalt der erfindungsgemäßen nachschäumenden kosmetischen Gel-Zusammensetzung auf maximal 75 Gew.-% zu beschränken, bevorzugt ist ein Wassergehalt von 45 bis 65 Gew.-%.

Die Acylaminosäuren (und deren Salze) können vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe

1. Acylglutamate, beispielsweise Natriumacylglutamat, Di-TEA-palmitoylaspartat und Natrium Caprylic/ Capric Glutamat,
2. Acylpeptide, beispielsweise Palmitoyl-hydrolysiertes Milchprotein, Natrium Cocoyl-hydrolysiertes Soja Protein und Natrium-/ Kalium-Cocoyl-hydrolysiertes Kollagen,
3. Sarcosinate, beispielsweise Myristoyl Sarcosin, TEA-lauroyl Sarcosinat, Natrium-lauroylsarcosinat und Natriumcocoylsarcosinat,
4. Taurate, beispielsweise Natriumlauroyltaurat und Natriummethylcocoyltaurat,
5. Acyllactylate, Lauroyllactylat, Caproyllactylat
6. Alaninate

Die Carbonsäuren und Derivate können vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe

1. Carbonsäuren, beispielsweise Laurinsäure, Aluminiumstearat, Magnesiumalkanolat und Zinkundecylenat,
2. Ester-Carbonsäuren, beispielsweise Calciumstearoyllactylat, Laureth-6-Citrat und Natrium PEG-4-Lauramidcarboxylat,
3. Ether-Carbonsäuren, beispielsweise Natriumlaureth-13-Carboxylat und Natrium PEG-6-Cocamide Carboxylat,

Die Phosphorsäureester und Salze können vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe DEA-Oleth-10-Phosphat und Dilaureth-4 Phosphat,

Die Sulfonsäuren und Salze können vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe

WO 03/084501

PCT/EP03/03767

5

1. Acyl-isethionate, z.B. Natrium-/ Ammoniumcocoyl-isethionat,
2. Alkylarylsulfonate,
3. Alkylsulfonate, beispielsweise Natriumcocosmonoglyceridsulfat, Natrium C<sub>12-14</sub> Olefin-sulfonat, Natriumlaurylsulfoacetat und Magnesium PEG-3 Cocamidsulfat,
4. Sulfosuccinate, beispielsweise Dioctylnatriumsulfosuccinat, Dinatriumlaurethsulfosuccinat, Dinatriumlaurylsulfosuccinat und Dinatriumundecylenamido-MEA-Sulfosuccinat

Die Schwefelsäureester können vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe

1. Alkylethersulfat, beispielsweise Natrium-, Ammonium-, Magnesium-, MIPA-, TIPA-Laurethsulfat, Natriummyrethsulfat und Natrium C<sub>12-13</sub>-Parethsulfat,
2. Alkylsulfate, beispielsweise Natrium-, Ammonium- und TEA-Laurylsulfat.

Es ist erfindungsgemäß vorteilhaft, wenn ein oder mehrere vorgelatinisierte, quervernetzte Stärkederivate in einer Konzentration von 0,1 bis 20 Gewichts-%, bevorzugt in einer Konzentration von 0,3 bis 15 Gewichts-% und ganz besonders bevorzugt in einer Konzentration von 0,5 bis 10 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, in den erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten sind.

Es ist erfindungsgemäß besonders vorteilhaft, wenn als vorgelatinisierte, quervernetzte Stärkederivate hydroxypropylierte Phosphatester eingesetzt werden. Insbesondere vorteilhaft sind solche Stärkederivate, wie sie in der US 6,248,338 beschrieben werden, besonders vorteilhaft Hydroxypropyldistärkephosphat. Ganz besonders bevorzugt ist dabei der Einsatz eines Hydroxypropyldistärkephosphates, wie es als Produkt Structure® XL der Firma National Starch verkauft wird.

Der erfindungsgemäßen nachschäumenden Zusammensetzung werden bevorzugt zusätzlich 0,5 - 6,5 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer Verdicker zugefügt, beispielsweise Alkanolamide und deren Derivate. Diese Verbindungen könne teilweise zusätzlich einen hautpflegenden Effekt haben. Erfindungsgemäß besonder bevorzugt ist der Einsatz von 0,5 - 3,0 Gew.-% Fettsäurediethanolamid, wobei besonders das Diethanolamid der Kokosfettsäure bevorzugt wird, und 0,5 - 3,5 Gew.-% Laureth-2-Amid-MEA (Aminol TM A15 der Firma Chem-Y) jeweils allein oder als Gemisch.

WO 03/084501

PCT/EP03/03767

6

Weiterhin kann die erfindungsgemäße nachschäumende Gel-Zusammensetzung zusätzlich kleine Mengen üblicher kosmetischer Zusatz- und Hilfsstoffe, z.B. Parfum, Konservierungsmittel, oder Farbstoffe sowie hautpflegende Substanzen wie beispielsweise Proteine, insbesondere Sericin, in Mengen bis zu 0,2 Gew.-% enthalten. Diese Zusätze sind jedoch für die Ausführung der Erfindung nicht unbedingt erforderlich.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung betrifft ein nachschäumendes kosmetisches Gel zur Reinigung und/oder Pflege der Haut auf der Basis eines wäßrigen Seifengels zur Abgabe aus einem Aerosolbehälter, das in analoger Weise aus den vorstehend beschriebenen Bestandteilen besteht. Ein solches Gel enthält vorzugsweise zusätzlich mit der Gel-Rezeptur verträgliche, übliche hautpflegende oder hautreinigende Substanzen wie beispielsweise Fettsäureester oder Kollagenderivate.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen nachschäumenden kosmetischen Gels erfolgt in einem heiz- bzw. kühlbaren Kessel mit Rührwerk. Dieser Mischapparat muß druck- und vakuumfest sein, insbesondere sollte er ein Arbeiten bei Drucken von mindestens 3 bar zulassen.

Der Seifenkörper wird bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei 80 bis 90 °C gebildet, indem die geschmolzene Fettsäure der wäßrigen Lösung des Verseifungsmittels und des Zuckeralkohols zugefügt wird. Hierbei ist die Rührgeschwindigkeit ebenso wie im nachfolgenden weiteren Prozess auf die Viskosität des Prozessgutes derartig abzustimmen, daß stets eine schonende aber ausreichende Durchmischung gewährleistet ist. Die für den Mischprozess nötigen Rührerdrehzahlen hängen, wie dem Fachmann bekannt ist, von der Art des verwendeten Kessels und insbesondere von der Art des verwendeten Rührwerks ab. Im Falle eines Ankerrührwerks haben sich beispielsweise Drehzahlen von vorzugsweise 10 bis 300 Upm, insbesondere 20 - 40 Upm als geeignet erwiesen.

Nach der Bildung des Seifenkörpers läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und setzt die übrigen Bestandteile während der Abkühlphase vorzugsweise in der folgenden Reihenfolge zu:

- Verdicker
- weitere Gelbildner-Komponente(n)
- Farbstoffe
- Parfum

WO 03/084501

PCT/EP03/03767

7

- ggf. Wirkstoffe
- Lösungsmittelkomponente des Nachschäummittels (Sekundärtreibmittel)
- Treibgaskomponente des Nachschäummittels (Primärtreibmittel).

Die Abfüllung in die innere Kammer eines üblichen Zweikammer-Aerosolbehälters mit einer zweiten, äußeren Kammer für das Ausbringmittel erfolgt anschließend entweder bei Temperaturen unter Raumtemperatur (d.h. weniger als 20 °C) oder in einem geschlossenen Drucksystem.

In einer anderen Ausführungsform wird der Mischvorgang vor Zugabe der Treibgaskomponente abgebrochen und die Treibgaskomponente erst während des Abfüllprozesses dem Rüstgel zugefügt.

In einer weiteren Ausführungsform wird der Mischprozess bereits vor Zugabe der Lösungsmittelkomponente beendet und Lösungsmittelkomponente und Treibgaskomponente getrennt oder gemeinsam während des Abfüllens zugegeben.

Als Ausbringmittel lassen sich alle für diesen Zweck üblichen und dem Fachmann bekannten komprimierten Gase und Gasgemische einsetzen. Um jedoch auch in diesem Schritt den Vorteil der vergleichsweise problemlosen Verarbeitung zu erhalten, ist es vorteilhaft, für das erfindungsgemäße nachschäumende kosmetische Gel ein nichtbrennbares Gas oder Gasgemisch als Ausbringmittel einzusetzen. Erfindungsgemäß bevorzugt ist deshalb die Verwendung von Luft, Stickstoff oder Fluorchlorkohlenwasserstoffen.

Durch die vorstehend beschriebene Erfindung wird eine nachschäumende kosmetische Gel-Zusammensetzung, zur Verfügung gestellt, die durch den Einsatz eines neuartigen Gelstrukturbildner-Gemisches zu einem Produkt führt, welche bei einer guten Gleitfähigkeit des Rasierapparates im Vergleich zu bisher bekannten Produkten bezüglich des hautpflegenden Effektes und des Hautgefühls nach der Rasur von den Verwendern besser beurteilt wurde. Darüberhinaus bietet die erfindungsgemäße Gel-Zusammensetzung den großen Vorteil, daß sie kein brennbares und im Luftgemisch explosives Nachschäummittel enthält und damit eine einfachere, sichere und kostengünstigere Produktion ermöglicht.

WO 03/084501

PCT/EP03/03767

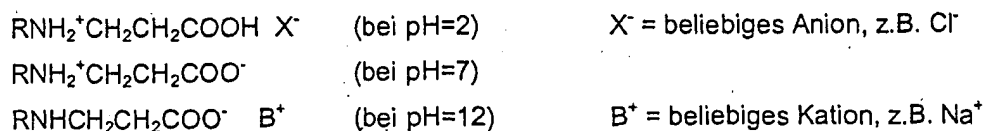
8

Tenside sind amphiphile Stoffe, die organische, unpolare Substanzen in Wasser lösen können. Sie sorgen, bedingt durch ihren spezifischen Molekulaufbau mit mindestens einem hydrophilen und einem hydrophoben Molekülteil, für eine Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers, die Benetzung der Haut, die Erleichterung der Schmutzentfernung und -lösung, ein leichtes Abspülen und – je nach Wunsch – für Schaumregulierung.

Bei den hydrophilen Anteilen eines Tensidmoleküls handelt es sich meist um polare funktionelle Gruppen, beispielweise  $\text{--COO}^-$ ,  $\text{--OSO}_3^{2-}$ ,  $\text{--SO}_3^-$ , während die hydrophoben Teile in der Regel unpolare Kohlenwasserstoffreste darstellen. Tenside werden im allgemeinen nach Art und Ladung des hydrophilen Molekülteils klassifiziert. Hierbei können vier Gruppen unterschieden werden:

- anionische Tenside,
- kationische Tenside,
- amphotere Tenside und
- nichtionische Tenside.

Anionische Tenside weisen als funktionelle Gruppen in der Regel Carboxylat-, Sulfat- oder Sulfonatgruppen auf. In wässriger Lösung bilden sie im sauren oder neutralen Milieu negativ geladene organische Ionen. Kationische Tenside sind beinahe ausschließlich durch das Vorhandensein einer quaternären Ammoniumgruppe gekennzeichnet. In wässriger Lösung bilden sie im sauren oder neutralen Milieu positiv geladene organische Ionen. Amphotere Tenside enthalten sowohl anionische als auch kationische Gruppen und verhalten sich demnach in wässriger Lösung je nach pH-Wert wie anionische oder kationische Tenside. Im stark sauren Milieu besitzen sie eine positive und im alkalischen Milieu eine negative Ladung. Im neutralen pH-Bereich hingegen sind sie zwitterionisch, wie das folgende Beispiel verdeutlichen soll:



Typisch für nicht-ionische Tenside sind Polyether-Ketten. Nicht-ionische Tenside bilden in wässrigem Medium keine Ionen.

WO 03/084501

PCT/EP03/03767

9

#### A. Anionische Tenside

Vorteilhaft zu verwendende anionische Tenside sind

#### B. Kationische Tenside

Vorteilhaft zu verwendende kationische Tenside sind

1. Alkylamine,
2. Alkylimidazole,
3. Ethoxylierte Amine und
4. Quaternäre Tenside.
5. Esterquats

Quaternäre Tenside enthalten mindestens ein N-Atom, das mit 4 Alkyl- und/oder Arylgruppen kovalent verbunden ist. Dies führt, unabhängig vom pH Wert, zu einer positiven Ladung. Vorteilhafte quaternäre Tenside sind Alkylbetain, Alkylamidopropylbetain und Alkylamidopropylhydroxysulfain. Kationische Tenside können ferner bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung gewählt werden aus der Gruppe der quaternären Ammoniumverbindungen, insbesondere Benzyltrialkylammoniumchloride oder -bromide, wie beispielsweise Benzyltrimethylstearylammmoniumchlorid, ferner Alkyltrialkylammoniumsalze, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid oder -bromid, Alkyldimethylhydroxyethylammoniumchloride oder -bromide, Dialkyldimethylammoniumchloride oder -bromide, Alkylamidethyltrimethylammoniumethersulfate, Alkylpyridiniumsalze, beispielsweise Lauryl- oder Cetylpyrimidiniumchlorid, Imidazolinderivate und Verbindungen mit kationischem Charakter wie Aminoxide, beispielsweise Alkyldimethylaminoxide oder Alkylaminoethylaminoxide. Vorteilhaft sind insbesondere Cetyltrimethylammoniumsalze zu verwenden.

#### C. Amphotere Tenside

Vorteilhaft zu verwendende amphotere Tenside sind

1. Acyl-/dialkylethylendiamin, beispielsweise Natriumacylamphoacetat, Dinatriumacylamphodipropionat, Dinatriumalkylamphodiaceat, Natriumacylamphohydroxypropylsulfonat, Dinatriumacylamphodiaceat und Natriumacylamphopropionat,
2. N-Alkylaminosäuren, beispielsweise Aminopropylalkylglutamid, Alkylaminopropionsäure, Natriumalkylimidodipropionat und Lauroamphocarboxyglycinat.

WO 03/084501

PCT/EP03/03767

10

#### D. Nicht-ionische Tenside

Vorteilhaft zu verwendende nicht-ionische Tenside sind

1. Alkohole,
2. Alkanolamide, wie Cocamide MEA/ DEA/ MIPA,
3. Aminoxide, wie Cocoamidopropylaminoxid,
4. Ester, die durch Veresterung von Carbonsäuren mit Ethylenoxid, Glycerin, Sorbitan oder anderen Alkoholen entstehen,
5. Ether, beispielsweise ethoxylierte/propoxylierte Alkohole, ethoxylierte/ propoxylierte Ester, ethoxylierte/ propoxylierte Glycerinester, ethoxylierte/ propoxylierte Cholesterine, ethoxylierte/ propoxylierte Triglyceridester, ethoxyliertes propoxyliertes Lanolin, ethoxylierte/ propoxylierte Polysiloxane, propoxylierte POE-Ether und Alkylpolyglycoside wie Laurylglycosid, Decylglycosid und Cocoglycosid.
6. Sucroseester, -Ether
7. Polyglycerinester, Diglycerinester, Monoglycerinester
8. Methylglucosester, Ester von Hydroxysäuren

Die Gesamtkonzentration der Tenside liegt vorteilhaft im Bereich von 0,5 - 25 Gew.-%, bevorzugt 1 - 20 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 5 - 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Die Gesamtkonzentration der eingetragenen Gase (Primärtreibmittel) beträgt vorteilhaft 5 - 300 Gew.-%, bevorzugt 100 - 300 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 200 - 300 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Die Gesamtkonzentration der eingetragenen Sekundärtreibmittel beträgt vorteilhaft 0,5 - 30 Gew.-%, bevorzugt 1 - 20 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 3 - 15 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Es kann gegebenenfalls vorteilhaft sein, erfindungsgemäßen Zubereitungen noch zusätzliche Gelbildner oder Verdicker, auch: „Hydrokolloide“ zuzugeben.

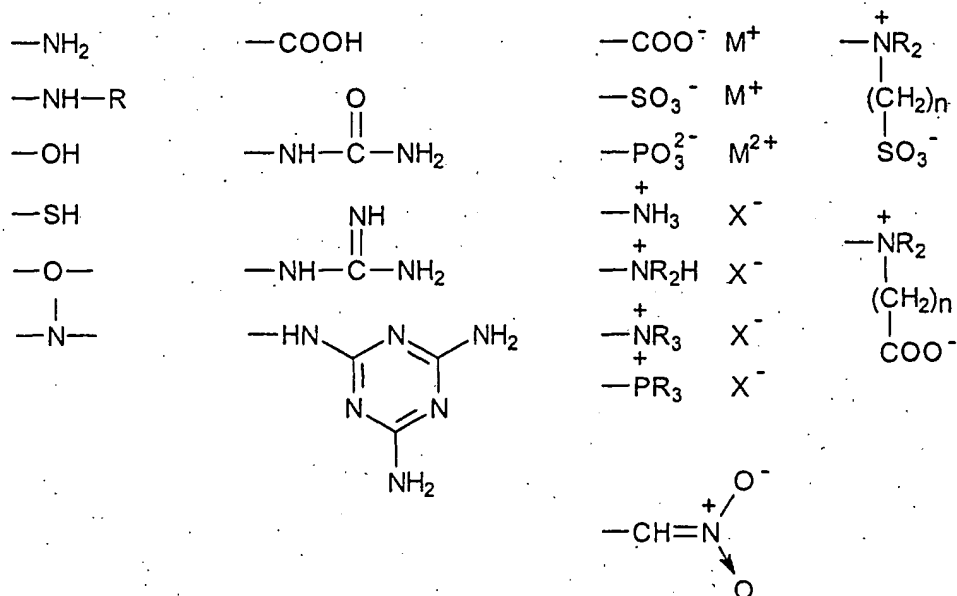
„Hydrokolloid“ ist die technologische Kurzbezeichnung für die an sich richtigere Bezeichnung „hydrophiles Kolloid“. Hydrokolloide sind Makromoleküle, die eine weitgehend lineare Gestalt haben und über intermolekulare Wechselwirkungskräfte verfügen, die Neben- und Hauptvalenzbindungen zwischen den einzelnen Molekülen und damit die Aus-

WO 03/084501

PCT/EP03/03767

11

bildung eines netzartigen Gebildes ermöglichen. Sie sind teilweise wasserlösliche natürliche oder synthetische Polymere, die in wässrigen Systemen Gele oder viskose Lösungen bilden. Sie erhöhen die Viskosität des Wassers, indem sie entweder Wassermoleküle binden (Hydratation) oder aber das Wasser in ihre unter sich verflochtenen Makromoleküle aufnehmen und einhüllen, wobei sie gleichzeitig die Beweglichkeit des Wassers einschränken. Solche wasserlöslichen Polymere stellen eine große Gruppe chemisch sehr unterschiedlicher natürlicher und synthetischer Polymere dar, deren gemeinsames Merkmal ihre Löslichkeit in Wasser bzw. wässrigen Medien ist. Voraussetzung dafür ist, daß diese Polymere über eine für die Wasserlöslichkeit ausreichende Anzahl an hydrophilen Gruppen besitzen und nicht zu stark vernetzt sind. Die hydrophilen Gruppen können nichtionischer, anionischer oder kationischer Natur sein, beispielsweise wie folgt:



Die Gruppe der kosmetisch und dermatologisch relevanten Hydrokolloide läßt sich wie folgt einteilen in:

- organische, natürliche Verbindungen, wie beispielsweise Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johanniskornmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine, Casein,
- organische, abgewandelte Naturstoffe, wie z. B. Carboxymethylcellulose und andere Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose und dergleichen,
- organische, vollsynthetische Verbindungen, wie z. B. Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide,

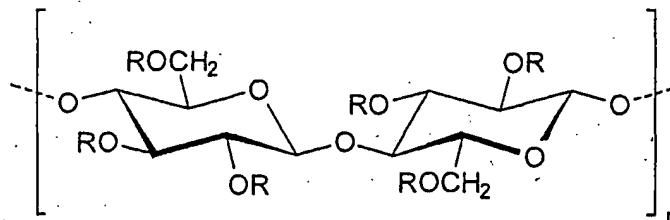
WO 03/084501

PCT/EP03/03767

12

- anorganische Verbindungen, wie z. B. Polykieselsäuren, Tonmineralien wie Montmorillonite, Zeolithe, Kieselsäuren.

Erfindungsgemäß bevorzugte Hydrokolloide sind beispielsweise Methylcellulosen, als welche die Methylether der Cellulose bezeichnet werden. Sie zeichnen sich durch die folgende Strukturformel aus



in der R ein Wasserstoff oder eine Methylgruppe darstellen kann.

Insbesondere vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die im allgemeinen ebenfalls als Methylcellulosen bezeichneten Cellulosemischether, die neben einem dominierenden Gehalt an Methyl- zusätzlich 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl- oder 2-Hydroxybutyl-Gruppen enthalten. Besonders bevorzugt sind (Hydroxypropyl)methylcellulosen, beispielsweise die unter der Handelsbezeichnung Methocel E4M bei der Dow Chemical Comp. erhältlichen.

Erfindungsgemäß ferner vorteilhaft ist Natriumcarboxymethylcellulose, das Natrium-Salz des Glykolsäureethers der Cellulose, für welches R in Strukturformel I ein Wasserstoff und/oder  $\text{CH}_2\text{-COONa}$  darstellen kann. Besonders bevorzugt ist die unter der Handelsbezeichnung Natrosol Plus 330 CS bei Aqualon erhältliche, auch als Cellulose Gum bezeichnete Natriumcarboxymethylcellulose.

Vorteilhafter weiterer Gelbildner im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ferner Carrageen, ein gelbildender und ähnlich wie Agar aufgebauter Extrakt aus nordatlantischen, zu den Florideen zählenden Rotalgen (*Chondrus crispus* und *Gigartina stellata*).

Häufig wird die Bezeichnung Carrageen für das getrocknete Algenprodukt und Carrageenan für den Extrakt aus diesem verwendet. Das aus dem Heißwasserextrakt der Algen ausgefällte Carrageen ist ein farbloses bis sandfarbenes Pulver mit einem Molekulargewichtsbereich von 100 000–800 000 und einem Sulfat-Gehalt von ca. 25 %. Carrageen, das in warmem Wasser sehr leicht lösl. ist; beim Abkühlen bildet sich ein thixotropes Gel,

WO 03/084501

PCT/EP03/03767

13

selbst wenn der Wassergehalt 95–98 % beträgt. Die Festigkeit des Gels wird durch die Doppelhelix-Struktur des Carrageens bewirkt. Beim Carrageenan unterscheidet man drei Hauptbestandteile: Die gelbildende  $\kappa$ -Fraktion besteht aus D-Galactose-4-sulfat und 3,6-Anhydro- $\alpha$ -D-galactose, die abwechselnd in 1,3- und 1,4-Stellung glykosidisch verbunden sind (Agar enthält demgegenüber 3,6-Anhydro- $\alpha$ -L-galactose). Die nicht gelierende  $\lambda$ -Fraktion ist aus 1,3-glykosidisch verknüpften D-Galactose-2-sulfat und 1,4-verbundenen D-Galactose-2,6-disulfat-Resten zusammengesetzt u. in kaltem Wasser leicht löslich. Das aus D-Galactose-4-sulfat in 1,3-Bindung und 3,6-Anhydro- $\alpha$ -D-galactose-2-sulfat in 1,4-Bindung aufgebaute  $\iota$ -Carrageenan ist sowohl wasserlöslich als auch gelbildend. Weitere Carrageen-Typen werden ebenfalls mit griechischen Buchstaben bezeichnet:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\mu$ ,  $\nu$ ,  $\xi$ ,  $\pi$ ,  $\omega$ ,  $\chi$ . Auch die Art vorhandener Kationen ( $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ) beeinflusst die Löslichkeit der Carrageene.

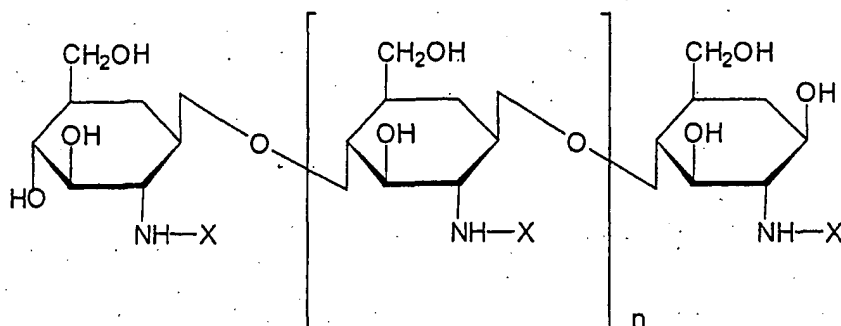
Die Verwendung von Chitosan in kosmetischen Zubereitungen ist per se bekannt. Chitosan stellt ein partiell deacyliertes Chitin dar. Dieses Biopolymer hat u.a. filmbildende Eigenschaften und zeichnet sich durch ein seidiges Hautgefühl aus. Von Nachteil ist jedoch seine starke Klebrigkeit auf der Haut, die insbesondere - vorübergehend - während der Anwendung auftritt. Entsprechende Zubereitungen können dann im Einzelfalle nicht vermarktungsfähig sein, da sie vom Verbraucher nicht akzeptiert bzw. negativ beurteilt werden. Chitosan wird bekanntermaßen beispielsweise in der Haarpflege eingesetzt. Es eignet sich, besser als das ihm zugrundeliegende Chitin, als Verdicker oder Stabilisator und verbessert die Adhäsion und Wasserresistenz von polymeren Filmen. Stellvertretend für eine Vielzahl von Fundstellen des Standes der Technik: H.P.Fiedler, „Lexikon der Hilfsstoffe für Pharmazie, Kosmetik und angrenzende Gebiete“, dritte Auflage 1989, Editio Cantor, Aulendorf, S. 293, Stichwort „Chitosan“.

Chitosan ist gekennzeichnet durch folgende Strukturformel:

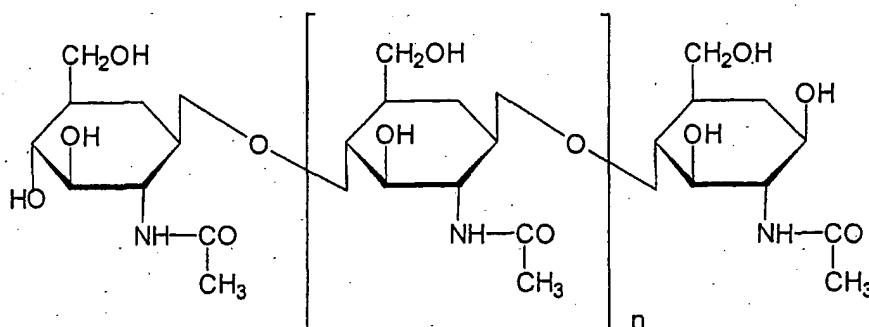
WO 03/084501

PCT/EP03/03767

14



dabei nimmt  $n$  Werte bis zu ca. 10.000 an,  $X$  stellt entweder den Acetylrest oder Wasserstoff dar. Chitosan entsteht durch Deacetylierung und teilweise Depolymerisation (Hydrolyse) von Chitin, welches durch die Strukturformel



gekennzeichnet ist. Chitin ist wesentlicher Bestandteil des Ektoskeletts [ $\chi\iota\tau\omega\upsilon\eta$  = grch.: der Panzerrock] der Gliederfüßer (z.B. Insekten, Krebse, Spinnen) und wird auch in Stützgeweben anderer Organismen (z.B. Weichtiere, Algen, Pilze) gefunden.

Im Bereich von etwa  $\text{pH} < 6$  ist Chitosan positiv geladen und dort auch in wäßrigen Systemen löslich. Es ist nicht kompatibel mit anionischen Rohstoffen. Daher bietet sich zur Herstellung chitosanhaltiger Öl-in-Wasser-Emulsionen der Einsatz nichtionischer Emulgatoren an. Diese sind an sich bekannt, beispielsweise aus der EP-A 776 657.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind Chitosane mit einem Deacetylierungsgrad  $> 25\%$ , insbesondere  $> 55$  bis  $99\%$  [bestimmt mittels  $^1\text{H-NMR}$ ]).

Es ist von Vorteil, Chitosane mit Molekulargewichten zwischen 10.000 und 1.000.000 zu wählen, insbesondere solches mit Molekulargewichten zwischen 100.000 und 1.000.000. [bestimmt mittels Gelpermotionschromatographie].

WO 03/084501

PCT/EP03/03767

15

Die Gesamtmenge an einem oder mehreren Hydrokolloiden wird in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen vorteilhaft kleiner als 1,5 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,1 und 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, gewählt.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z.B. Konservierungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, Verdickungsmittel, anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen, Fette, Öle, Wachse oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel oder Silikonderivate.

Ein zusätzlicher Gehalt an Antioxidantien ist im allgemeinen bevorzugt. Erfindungsgemäß können als günstige Antioxidantien alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden, wobei die wasserlöslichen bzw. wasserdispergierbaren Antioxidantien bevorzugt werden.

Vorteilhaft werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B.  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin,  $\psi$ -Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thio-redoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-,  $\gamma$ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocystein-sulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis  $\mu$ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B.  $\alpha$ -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin),  $\alpha$ -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin,

WO 03/084501

PCT/EP03/03767

16

Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B.  $\gamma$ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Furfurylidensorbitol und dessen Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate,  $\alpha$ -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakaharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z.B.  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ) Selen und dessen Derivate (z.B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Die Menge der vorgenannten Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 - 20 Gew.-%, insbesondere 1 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Sofern Vitamin A, bzw. Vitamin-A-Derivate, bzw. Carotine bzw. deren Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, den erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffkombinationen bzw. kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen, solche Wirkstoffkombinationen enthaltend Komplexbildner zuzufügen.

Komplexbildner sind an sich bekannte Hilfsstoffe der Kosmetologie bzw. der medizinischen Galenik. Durch die Komplexierung von störenden Metallen wie Mn, Fe, Cu und anderer können beispielsweise unerwünschte chemische Reaktionen in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen verhindert werden.

WO 03/084501

PCT/EP03/03767

17

Komplexbildner, insbesondere Chelatoren, bilden mit Metallatomen Komplexe, welche bei Vorliegen eines oder mehrerer mehrbasiger Komplexbildner, also Chelatoren, Metallacyclen darstellen. Chelate stellen Verbindungen dar, in denen ein einzelner Ligand mehr als eine Koordinationsstelle an einem Zentralatom besetzt. In diesem Falle werden also normalerweise gestreckte Verbindungen durch Komplexbildung über ein Metall-Atom od. -Ion zu Ringen geschlossen. Die Zahl der gebundenen Liganden hängt von der Koordinationszahl des zentralen Metalls ab. Voraussetzung für die Chelatbildung ist, daß die mit dem Metall reagierende Verbindung zwei oder mehr Atomgruppierungen enthält, die als Elektronendonatoren wirken.

Der oder die Komplexbildner können vorteilhaft aus der Gruppe der üblichen Verbindungen gewählt werden, wobei bevorzugt mindestens eine Substanz aus der Gruppe bestehend aus Weinsäure und deren Anionen, Citronensäure und deren Anionen, Aminopolycarbonsäuren und deren Anionen (wie beispielsweise Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und deren Anionen, Nitrilotriessigsäure (NTA) und deren Anionen, Hydroxyethylendiaminotriessigsäure (HOEDTA) und deren Anionen, Diethylenaminopentaessigsäure (DPTA) und deren Anionen, trans-1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure (CDTA) und deren Anionen).

Der oder die Komplexbildner sind erfindungsgemäß vorteilhaft in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen bevorzugt zu 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bevorzugt zu 0,05 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt zu 0,1 - 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, enthalten.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken. Alle Mengenangaben, Anteile und Prozentanteile sind, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht und die Gesamtmenge bzw. auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen bezogen.

WO 03/084501

PCT/EP03/03767

18

**Rezepturbeispiele:**

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5
Hydroxypropyl Stärke Phosphat Ester (Structure® XL)	1,0%	2,0%	5,0%	1,0%	7,0%
Natrium Laurethsulfat	18,0%	12,0%	8,0%	6,0	10,0%
Cacamidopropylbetain	-	-	-	-	-
Decyl Glucosid	-	-	-	-	-
Natrium Cocoylglutamat	-	-	-	-	-
Sorbitol	2,0%	-	3,0%	3,0	5,0%
Laureth-4	-	-	7,0%	7	-
PEG-40 hydriertes Rizinusöl	-	-	-	-	-
Lanolinalkohol-PEG15	7,0%	-	-	-	4,0%
Isopropylpalmitat	-	-	3,0%	3,0	5,0%
Isopropylplamitat	-	-	-	-	-
Isopropylmyristat	4,0%	2,0%	-	-	-
Glycerin	-	5,0%	2,0	1,0	-
Xanthan Gum	0,5%	0,5%	-	-	-
Phenoxyethanol	0,2%	-	0,2%	-	-
Parabene	0,7%	-	0,5%	-	-
DMDM Hydantoin	-	-	-	-	-
Natriumhydroxid	0,5%	-	0,1%	0,1%	-
Na <sub>3</sub> HEDTA	0,5%	-	0,5%	-	-
Natriumbenzoat	-	-	-	0,5%	0,5%
Zitronensäure	-	0,2%	0,5%	0,5%	-
Polyquaternium-10	-	-	0,2%	0,2%	0,2%
Natriumsalicylat	-	0,5%	-	-	-
Farbstoff	-	-	-	0,5%	0,3%
Gas / Aufschäummittel	10,0%	5,0%	12,0%	9,0%	15%
Parfum	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

WO 03/084501

PCT/EP03/03767

19

PAGE INTENTIONALLY LEFT BLANK

WO 03/084501

PCT/EP03/03767

20

Beispiel Nr.	6	7	8	9	10
Hydroxypropyl Stärke Phosphat Ester (Structure® XL)	1,0%	2,0%	5,0%	1,0%	7,0%
Natrium Laurethsulfat	13,0%	10,0%	10,0%	13,0%	13,0%
Cocamidopropylbetain	5,5%	4,5%	4,5%	5,5%	5,5%
Decyl Glucosid	1,5%	3,0%	4,5%	5,0%	5,0%
Natrium Cocoylglutamat	0,8%	-	-	-	1,5%
Sorbitol	2,0%	-	3,0%	1,5%	5,0%
Laureth-4	-	-	-	-	-
PEG-40 hydriertes Rizinusöl	1,4%	1,0%	1,0%	1,4%	1,0%
Lanolinalkohol-PEG15	7,0%	-	-	-	4,0%
Isopropylpalmitat	1,7%	-	2,0%	-	0,9%
Isopropylstearat	-	1,7%	0,8%	1,5%	-
Isopropylmyristat	-	-	-	-	-
Glycerin	-	4,0%	2,0%	1,0%	-
Xanthan Gum	0,5%	0,5%	-	-	-
Hydroxypropyl Guarhydroxypropyltrimoni- umchlorid	0,1%	0,2%	0,1%	0,2%	-
Phenoxyethanol	0,2%	-	0,2%	-	-
Parabene	0,7%	-	0,5%	-	-
DMDM Hydantoin					
Natriumhydroxid	0,5%	-	0,1%	0,1%	-
Na <sub>3</sub> HEDTA	0,5%	-	0,5%	-	-
Natriumbenzoat	-	-	-	0,5%	0,5%
Zitronensäure	0,3%	0,2%	0,5%	0,5%	-
Polyquaternium-10	-	-	0,2%	0,2%	0,2%
Natriumsalicylat	-	0,5%	-	-	-
Farbstoff	-	-	-	0,5%	0,3%
Gas / Aufschäummittel	10,0%	8,0%	12,0%	9,0%	15%

WO 03/084501

PCT/EP03/03767

21

Parfum	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
<b>Beispiel Nr.</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>
Hydroxypropyl Stärke Phosphat Ester (Structure® XL)	1,0%	2,0%	5,0%	1,0%	7,0%
Natrium Laurethsulfat	20,0%	15,0%	5,0%	15,0%	15,0%
Cocamidopropylbetain	-	-	-	-	-
Decyl Glucosid	-	-	-	-	-
Natrium Cocoylglutamat	-	-	-	-	-
Sorbitol	2,0%	-	3,0%	3,0%	5,0%
Laureth-4	6,0%	7,0%	5,5%	5,5%	7,0%
PEG-40 hydriertes Rizinusöl	-	-	-	-	-
Lanolinalkohol-PEG15	7,0%	-	-	-	4,0%
Isopropylpalmitat	2,0%	-	3,0%	3,0%	5,0%
Isopropylstearat	-	-	-	-	-
Isopropylmyristat	4,0%	2,0%	-	-	-
Glycerin	-	5,0%	1,0%	2,0%	-
Xanthan Gum	0,5%	0,5%	-	-	-
Phenoxyethanol	0,2%	-	0,2%	-	0,4%
Parabene	0,7%	-	0,5%	-	-
DMDM Hydantoin	-	0,2%	-	-	-
Natriumhydroxid	0,5%	-	0,1%	0,1%	-
Na <sub>3</sub> HEDTA	0,5%	-	0,5%	-	-
Natriumbenzoat	0,1%	-	-	-	0,5%
Zitronensäure	-	0,2%	0,5%	0,5%	-
Polyquaternium-10	-	-	0,2%	0,2%	0,2%
Natriumsalicylat	-	0,5%	-	-	-
Farbstoff	-	-	-	0,5%	0,3%
Gas / Aufschäummittel	10,0%	5,0%	12,0%	8,0%	15%
Parfum	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.

WO 03/084501

PCT/EP03/03767

22

Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
--------	--------	--------	--------	--------	--------

WO 03/084501

PCT/EP03/03767

23

Patentansprüche

1. Nachschäumendes kosmetisches Gel auf wässriger zur Abgabe aus einem Aerosolbehälter, enthaltend in einer üblichen wässrigen Grundzubereitung

- a) ein oder mehrere Aniontenside gewählt aus der Gruppe der Acylaminosäuren und deren Salze, der Phosphorsäureester und Salze, der ethoxylierten und nichtethoxylierten Sulfonsäuren und Salze, und der der ethoxylierten und nichtethoxylierten Fettsäuren mit 12-22 C-Atomen in Form ihrer Alkaliseifen
- b) ein oder mehrere vorgelatinisierte, quervernetzte Stärkederivate.
- c) 5 bis 300 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen der Zubereitung, eines Gases (= Primärtreibmittel), gewählt aus der Gruppe Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Argon, Lachgas ( $N_2O$ ) und Kohlendioxid ( $CO_2$ )
- d) ein Sekundärtreibmittel, gewählt aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel n-Pentan, Isopentan und Isobutan, bestehen, wobei die Zubereitung in einem Behältnis vorliegt, welches durch das Primärtreibmittel unter Druck gesetzt wird, so daß die Zubereitung beim Öffnen dieses Behältnisses in Freiheit gesetzt wird.

2. Zubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als vorgelatinisierte, quervernetzte Stärkederivate hydroxypropylierte Phosphatester eingesetzt werden.

3. Zubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als vorgelatinisierte, quervernetzte Stärkederivat Hydroxypropyldistärkephosphat (CAS Nummer 113894-92-1) eingesetzt wird

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/03767

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 248 338 B1 (VATHIE RAINER ET AL) 19 June 2001 (2001-06-19) column 21-37; claims 1,9,10; examples 37-39	1-3
A	WO 00 39273 A (UNILEVER PLC ;LEVER HINDUSTAN LTD (IN); UNILEVER NV (NL)) 6 July 2000 (2000-07-06) page 15, line 1-10; claim 1; examples 10-12	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 August 2003

Date of mailing of the international search report

21/08/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Yon, J-M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/03767

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 6248338	B1	19-06-2001	DE	19627498 A1	15-01-1998
			AU	716510 B2	24-02-2000
			AU	3542197 A	02-02-1998
			BR	9710150 A	11-01-2000
			CA	2259467 A1	15-01-1998
			DE	59706322 D1	21-03-2002
			WO	9801109 A1	15-01-1998
			EP	0912164 A1	06-05-1999
			ES	2171971 T3	16-09-2002
			JP	2000514435 T	31-10-2000
<hr/>					
WO 0039273	A	06-07-2000	AU	1874400 A	31-07-2000
			EP	1141223 A1	10-10-2001
			WO	0039273 A1	06-07-2000
			JP	2002533564 T	08-10-2002
			US	6440923 B1	27-08-2002
			US	2002128168 A1	12-09-2002
<hr/>					

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03767

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 A61K/50

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 248 338 B1 (VATHIE RAINER ET AL) 19. Juni 2001 (2001-06-19) Spalte 21-37; Ansprüche 1,9,10; Beispiele 37-39	1-3
A	WO 00 39273 A (UNILEVER PLC ; LEVER HINDUSTAN LTD (IN); UNILEVER NV (NL)) 6. Juli 2000 (2000-07-06) Seite 15, Zeile 1-10; Anspruch 1; Beispiele 10-12	1-3

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. August 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/08/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Yon, J-M

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03767

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6248338 B1	19-06-2001	DE 19627498 A1	15-01-1998
		AU 716510 B2	24-02-2000
		AU 3542197 A	02-02-1998
		BR 9710150 A	11-01-2000
		CA 2259467 A1	15-01-1998
		DE 59706322 D1	21-03-2002
		WO 9801109 A1	15-01-1998
		EP 0912164 A1	06-05-1999
		ES 2171971 T3	16-09-2002
		JP 2000514435 T	31-10-2000
WO 0039273 A	06-07-2000	AU 1874400 A	31-07-2000
		EP 1141223 A1	10-10-2001
		WO 0039273 A1	06-07-2000
		JP 2002533564 T	08-10-2002
		US 6440923 B1	27-08-2002
		US 2002128168 A1	12-09-2002